

DISPOSITIF ELECTROCOMMANDABLE A PROPRIETES OPTIQUES ET/OU ENERGETIQUES VARIABLES

L'invention concerne les dispositifs électrocommandables à propriétés optiques et/ou énergétiques variables. Elle s'intéresse plus particulièrement aux dispositifs utilisant des systèmes électrochromes, fonctionnant en transmission ou en réflexion.

Des exemples de systèmes électrochromes sont décrits dans les brevets US-5 239 406 et EP-612 826.

Les systèmes électrochromes ont été très étudiés. Ils comportent de façon connue généralement deux couches de matériaux électrochromes séparées par un électrolyte et encadrées par deux électrodes. Chacune des couches électrochromes, sous l'effet d'une alimentation électrique, peut insérer réversiblement des charges, la modification de leur degré d'oxydation suite à ces insertions/désinsertions conduisant à une modification dans leurs propriétés optiques et/ou thermiques (par exemple, pour l'oxyde de tungstène, un passage d'une coloration bleue à un aspect incolore).

Il est d'usage de ranger les systèmes électrochromes en trois catégories :

- celle où l'électrolyte est sous forme d'un polymère ou d'un gel ; par exemple un polymère à conduction protonique comme ceux décrits dans les brevets EP-253 713 ou EP-670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium comme ceux décrits dans les brevets EP-382 623, EP-518 754 et EP-532 408 ; les autres couches du système étant généralement de nature minérale,
- celle où l'électrolyte est une couche essentiellement minérale. On désigne souvent cette catégorie sous le terme de système « tout-solide », on pourra en

trouver des exemples dans le brevet EP-867 752, EP-831 360, la demande de brevet français FR-2 791 147, la demande de brevet français FR-2 781 084, > celle où l'ensemble des couches est à base de polymères, catégorie que l'on désigne souvent sous le terme de système « tout-polymère ».

5 Beaucoup d'applications ont déjà été envisagées pour ces systèmes. Il s'est agit, le plus généralement, de les employer comme vitrages pour le bâtiment ou comme vitrages pour véhicule, notamment en tant que toits auto, ou encore, fonctionnant alors en réflexion et non plus en transmission, en tant que rétroviseurs anti-éblouissement.

10 Or pour toutes ces applications, du fait leur sensibilité à l'égard des agressions environnementales, les dispositifs électrocommandables ne sont généralement pas insérés en l'état au sein d'un substrat, mais sont protégés au sein d'un substrat feuilleté qui incorpore également au moins un intercalaire de feuilletage, qui est généralement un film polymère.

15 Ce film polymère peut éventuellement comporter une fonction antisolaire qui a pour but de protéger d'un échauffement éventuel les couches du système électrochrome du rayonnement infra rouge. Dans une autre configuration, la fonction antisolaire est rapportée sur les couches de l'empilement du système électrochrome.

20 Cependant et quelle soit l'origine de la fonction antisolaire, la fiabilité des systèmes électrochromes que l'on peut par exemple exprimée en terme de durabilité des cycles de commutation entre un état de coloration et un état de décoloration des couches actives est dépendante de la température, et toute variation de température (en particulier une augmentation de température des
25 couches actives consécutives à une exposition intensive à un rayonnement infrarouge (toit électrochrome positionné en plein soleil)) conduit à une augmentation de la vitesse de dégradation desdites couches actives.

Classiquement cette fonction antisolaire est réalisée par un revêtement antireflet qui est usuellement constitué d'un empilement de couches minces
30 interférentielles, en général une alternance de couches à base de matériau diélectrique, à base d'oxyde métallique, notamment du type oxyde, nitrure ou d'oxynitrure de métaux, à forts et faibles indices de réfraction.

Bien qu'elle réponde parfaitement à son rôle de protection des couches actives du système électrochrome à l'égard du rayonnement infra-rouge, la couche antisolare qui est éventuellement incorporée au sein de l'intercalaire de feuillete, doit également supporter les contraintes mécaniques consécutives au feuillete.

Ces contraintes sont d'autant plus sévères lorsque le substrat feuilleté dispose d'un profil complexe (substrat à flèche importante selon au moins une direction, tel qu'un substrat à double bombage).

La présente invention vise donc à pallier ces inconvénients en proposant un dispositif électrocommandable qui incorpore au moins un film polymère qui est adapté pour des profils complexes de substrat.

L'invention a alors pour objet un dispositif électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques de transmission ou de réflexion variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles comprenant au moins deux couches actives au sens électrochrome, séparées par un électrolyte, ledit empilement étant disposé entre deux amenées de courant, respectivement inférieure et supérieure (« inférieure » correspondant à l'amenée de courant la plus proche du substrat porteur, par opposition à l'amenée « supérieure » qui est la plus éloignée dudit substrat), caractérisé en ce que l'empilement de couches fonctionnelles est associé à au moins un film polymère dont le pourcentage de contraction est compris entre 0,6 et 4,0 %, préférentiellement compris entre 0,6 et 2,0 % et de manière encore plus préférentielle entre 0,8 et 1.5 %.

Grâce à l'utilisation d'un film polymère souple, le système électrocommandable peut être inséré sans risque au sein d'un substrat feuilleté à profil complexe.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- le film polymère est un film multicouche diélectrique bi-réfringent adapté pour réfléchir au moins 50 % de la lumière dans une bande spectrale d'au moins 100 nm de large,

- le dispositif constitue un toit auto pour véhicule, activables de façon autonome, ou d'une vitre latérale ou d'une lunette arrière pour véhicule,
- le dispositif constitue un pare-brise ou d'une portion de pare-brise,
- 5 - le pare-brise a une valeur de complexité F comprise entre 0,00215 et 0,00240 et préférentiellement comprise 0,00219 et 0,00230.
- le dispositif est situé en partie haute du pare-brise, notamment sous forme d'une ou plusieurs bandes suivant le contour du pare-brise,
- le dispositif est situé en partie médiane du pare-brise, notamment
10 pour éviter l'éblouissement du conducteur la nuit, à l'aide d'une régulation automatisée de son alimentation électrique utilisant au moins une caméra et/ou au moins un capteur de lumière,
- le dispositif constitue un panneau d'affichage d'informations graphiques et/ou alphanumériques, d'un vitrage pour le bâtiment, d'un
15 rétroviseur, d'un hublot ou d'un pare-brise d'avion, ou d'une fenêtre de toit,
- le dispositif constitue un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, ou est utilisé en tant que présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, ou encore est utilisé en tant que vitrage de
20 protection d'objet du type tableau, en tant qu'écran anti-éblouissement d'ordinateur, en tant que mobilier verrier,
- le dispositif fonctionne en transmission ou en réflexion,
- le dispositif comprend au moins un substrat transparent, plan ou bombé, clair ou teinté dans la masse, de forme polygonale ou au
25 moins partiellement courbe,
- le dispositif comporte un substrat opaque ou opacifié,
- la conductivité électronique de l'une au moins des couches actives est suffisante pour remplacer les couches conductrices par un réseau de fils,
- 30 - les fils conducteurs viennent renforcer la conductivité des couches actives pour garantir l'homogénéité des colorations,

L'invention sera décrite plus en détail au regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un dispositif électrocommandable selon l'invention,
- 5 - la figure 2 donne la position des différents points nécessaires au calcul du facteur de complexité F.

Sur les dessins annexés, certains éléments peuvent être représentés à des dimensions plus grandes ou plus petites que dans la réalité, et ce afin de faciliter la compréhension des figures.

10 La figure 1 représente un verre 1 muni d'une couche conductrice inférieure 2, d'un empilement actif 3, surmonté d'une couche conductrice supérieure 4, d'un premier réseau de fils conducteurs 5 ou d'un dispositif équivalent permettant d'amener du courant électrique au-dessus de la couche conductrice supérieure, d'un second réseau de fils conducteurs 6 ou d'un
15 dispositif équivalent permettant d'amener du courant électrique en dessous de la couche conductrice inférieure 2. Les amenées de courant sont soit des fils conducteurs si la couche active électrochrome est suffisamment conductrice, soit un réseau de fils cheminant sur ou au sein d'une couche formant électrode, cette électrode étant métallique ou du type TCO (Transparent Conductive
20 Oxide) en ITO, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, soit une couche conductrice seule.

Les fils conducteurs 5, 6 sont des fils métalliques par exemple en tungstène (ou en cuivre), éventuellement recouvert de carbone, d'un diamètre compris entre 10 et 100 μm et préférentiellement compris entre 20 et 50 μm ,
rectilignes ou ondulés, déposés sur une feuille de polymère par une technique
25 connue dans le domaine de pare-brise chauffants à fils, par exemple décrite dans les brevets EP-785 700, EP-553 025, EP-506 521, EP-496 669.

Une de ces techniques connues consiste dans l'utilisation d'un galet de pression chauffé qui vient presser le fil à la surface de la feuille de polymère, ce galet de pression étant alimenté en fil à partir d'une bobine d'alimentation grâce
30 à un dispositif guide-fil.

La couche conductrice inférieure 2 est un bicouche constitué d'une première couche SiOC de 50 nm surmontée d'une seconde couche en $\text{SnO}_2:\text{F}$

de 400 nm (deux couches de préférence déposées successivement par CVD sur le verre float avant découpe).

Alternativement, il peut s'agir d'un bicouche constitué d'une première couche à base de SiO_2 dopée ou non (notamment dopé avec de l'aluminium ou du bore) d'environ 20 nm surmontée d'une seconde couche d'ITO d'environ 100 à 350 nm (deux couches de préférence déposées successivement, sous vide, par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive en présence d'oxygène éventuellement à chaud).

La couche conductrice supérieure est une couche d'ITO de 100 à 300 nm, également déposée par pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique sur l'empilement actif ou est réalisée de manière analogue à la couche conductrice inférieure 2.

L'empilement actif 3 représenté en figure 1 se décompose de la façon suivante :

- une première couche de matériau électrochrome anodique en oxyde d'iridium (hydraté) IrO_xH_y de 40 à 100 nm, (elle peut être remplacée par une couche en oxyde de nickel hydraté), alliée ou non à d'autres métaux,
- une couche en oxyde de tungstène de 100 nm,
- une seconde couche en oxyde de tantale hydraté ou d'oxyde de silice hydraté ou d'oxyde de zirconium hydraté de 100 nm,
- une seconde couche de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène WO_3 de 370 nm,

cet empilement 3 est particulièrement stable, notamment au UV, et fonctionne par insertion-désinsertion d'ions lithium (Li^+) ou alternativement d'ions H^+ .

L'empilement 3, la couche conductrice supérieure et la couche conductrice inférieure et les amenées de courant incrustées à la surface d'une feuille polymère f sont déposées sur la face interne d'un premier substrat. Le vitrage comporte aussi un second substrat, au-dessus de la feuille polymère. Les deux substrats et la feuille polymère sont solidarisés par une technique

connue de feuilletage ou de calandrage, par un chauffage éventuellement sous pression.

La feuille polymère f est un film multicouche diélectrique bi-réfringent réfléchissant au moins 50% de la lumière dans une bande d'au moins 100 nm
5 de large dans une zone spectrale d'intérêt et capable de se conformer à un substrat bombé par effet de contraction uniforme.

Ce film est commercialisé sous la marque « SRF » par la société 3M et forme un multicouche à base de PET/coPMMA d'environ 50 µm d'épaisseur.

Selon une caractéristique de ce film, il possède un taux de contraction
10 nettement plus important que celui des autres films polymères disposant également d'une fonction anti-solaire.

A titre de comparaison, on donne ci-après les valeurs du taux de contraction après un traitement thermique à 130 °C pendant 1 heure.

Ces valeurs sont à comparer avec celle d'un film traditionnel en PET,
15 commercialisé par la société Southwall qui incorpore un revêtement anti-solaire.

Pour ce film, les valeurs de contraction sont comprises entre 0.25 % et 0.45 % Pour le film commercialisé par la société 3M, les valeurs de contraction sont comprises entre 0.8 % à 1.5 % pour une fabrication standard, et entre 1.6 % à 4 %, préférentiellement comprises entre 1.9 % à 2.2 % pour une fabrication
20 spéciale qui a été développée pour les besoins de l'invention.

Au sens de l'invention, on a défini le paramètre F qui permet de caractériser la complexité d'un vitrage qui incorpore le film polymère, par exemple celui développé par la société 3M.

Le paramètre F se calcule de la manière suivante :

25
$$F = \frac{H_o Y_o}{C_o Y_o} \times \frac{H_o Z_o}{C_o Z_o}$$

On pourra se reporter au graphique donné en figure 2 pour le positionnement spatial des divers points mentionnés dans cette formule.

Ce film polymère est intégré au sein d'un substrat feuilleté dont la valeur F de complexité est comprise entre 0,00215 et 0,00240 et préférentiellement
30 comprise 0,00219 et 0,00230.

L'ensemble des trois parties réalise un dispositif électrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables dont le matériau électrochrome est protégé vis-à-vis de l'extérieur augmentant de ce fait la durée de vie du dispositif électrocommandable. Le film polymère est particulièrement adapté pour protéger la couche de matériau fonctionnel (électrochrome par exemple) des impacts, notamment de gravillons pouvant conduire à un éclat étoilé du substrat. Par ailleurs, on peut noter que le film polymère constitue une barrière à l'humidité qui ralentit efficacement la détérioration au niveau des impacts provoqués par les gravillons.

Par ailleurs, les deux verres formant les substrats du dispositif électrocommandable décrits précédemment sont en verre clair plan, standard, silico-sodo-calcique d'environ 2 mm d'épaisseur chacun, l'un au moins pouvant être teinté dans la masse.

Ainsi un exemple de réalisation de l'invention est constitué de la manière suivante :

Verre (2.1 mm)/PU (0.76 mm)/film polymère/PU (0.76 mm)/couche fonctionnelle/Verre Gris (2.1 mm).

Lorsque cette couche fonctionnelle est le système électrochrome visé précédemment, des mesures donnent

➤ Etat coloré :

$T_L=1.1\%$; $a^*=-2$; $b^*=-14$; $T_E=0.7\%$; $R_E=22\%$

➤ Etat décoloré :

$T_L=18\%$; $a^*=-6$; $b^*=7$; $T_E=10\%$; $R_E=21\%$

Dans cette configuration de montage, le film polymère dispose de dimensions inférieures à celles des substrats entre lesquels il est intégré, le film polymère suit les contours de la sérigraphie de telle sorte que les bords du film soient noyés dans les points de la sérigraphie. Cette configuration permet d'atteindre des valeurs de complexité de bombage (de F) encore plus élevées.

L'invention s'applique de la même manière à des verres bombés et/ou trempés.

De même, au moins un des verres peut être teinté dans la masse, notamment teinté en bleu ou en vert, en gris, bronze ou brun.

Les substrats utilisés dans l'invention peuvent aussi être à base de polymère (PMMA, PC...). On note aussi que les substrats peuvent avoir des formes géométriques très variées : il peut s'agir de carrés ou de rectangles, mais aussi de tout polygone ou profil au moins partiellement courbe, défini par des contours arrondis ou ondulés (rond, ovale, « vagues », etc...).

Par ailleurs, au moins un des deux verres (sur la face qui n'est pas munie du système électrochrome ou équivalent) peut être recouvert d'un revêtement comportant une autre fonctionnalité (cette autre fonctionnalité pouvant être par exemple un empilement anti-solaire, un empilement anti-salissure ou autre). En tant qu'empilement anti-solaire, il peut s'agir d'un empilement de couches minces déposées par pulvérisation cathodique et comprenant au moins une couche d'argent. On peut ainsi avoir des combinaisons du type

- verre/système électrochrome/couches anti-solaire/verre.
- verre/système électrochrome/verre/thermoplastique/verre.
- verre/système électrochrome/thermoplastique/verre
- verre/thermoplastique/système électrochrome/thermoplastique/verre.

On peut aussi déposer le revêtement anti-solaire non pas sur un des verres, mais sur une feuille de polymère souple du type PET (polyéthylènetéréphthalate).

Pour des exemples de revêtements anti-solaires, on peut se reporter aux brevets EP 826 641, EP844 219, EP 847 965; WO99/45415, EP 1 010 677.

Le dispositif objet de l'invention précédemment décrit peut être aussi intégré au sein d'un « substrat » tri-verre, ce dernier étant avantageusement utiliser lors de l'élaboration de vitrages conformes aux exigences de sécurité.

Par ailleurs, on peut noter que le dispositif électrocommandable tel que décrit précédemment offre l'avantage d'être transparent aux ondes électromagnétiques.

En effet, ces dispositifs électrocommandables incorporant les fonctionnalités électrochromes et antisolaires sont de plus en plus utilisés dans le domaine de l'automobile, domaine qui requiert souvent une transparence aux ondes électromagnétiques (téléphone portable, télécommande diverse,

système de paiement automatique aux barrières de péages...).

REVENDEICATIONS

1 - Dispositif électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques de transmission ou de réflexion variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches à fonction électrochrome comprenant au moins deux couches actives électrochromes, séparées par un électrolyte, ledit empilement étant disposé entre deux amenées de courant, respectivement inférieure et supérieure (« inférieure » correspondant à l'amenée de courant la plus proche du substrat porteur, par opposition à l'amenée de courant « supérieure » qui est la plus éloignée dudit substrat), **caractérisé en ce que** l'empilement de couches fonctionnelles est associé à au moins un film polymère dont le pourcentage de contraction est compris entre 0,6 et 4,0 %, préférentiellement compris entre 0,6 et 2,0 % et de manière encore plus préférentielle entre 0,8 et 1.5 %.

2 - Dispositif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le film polymère est un film multicouche diélectrique bi-réfringent adapté pour réfléchir au moins 50 % de la lumière dans une bande spectrale d'au moins 100 nm de large.

3 - Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un toit auto pour véhicule, activables de façon autonome, ou d'une vitre latérale ou d'une lunette arrière pour véhicule.

4 - Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un pare-brise ou d'une portion de pare-brise.

5 - Dispositif selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le pare-brise a une valeur de complexité F comprise entre 0,00215 et 0,00240 et préférentiellement comprise 0,00219 et 0,00230.

6. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le dispositif est situé en partie haute du pare-brise, notamment sous forme d'une ou plusieurs bandes suivant le contour du pare-brise.

7. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le dispositif est situé en partie médiane du pare-brise, notamment pour

éviter l'éblouissement du conducteur la nuit, à l'aide d'une régulation automatisée de son alimentation électrique utilisant au moins une caméra et/ou au moins un capteur de lumière.

8. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il**
5 s'agit d'un panneau d'affichage d'informations graphiques et/ou alphanumériques, d'un vitrage pour le bâtiment, d'un rétroviseur, d'un hublot ou d'un pare-brise d'avion, ou d'une fenêtre de toit.

9. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il**
s'agit :

- 10
- d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment,
 - d'un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé,
 - d'un vitrage de protection d'objet du type tableau,
 - d'un écran anti-éblouissement d'ordinateur,
 - d'un mobilier verrier.

15 10. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** fonctionne en transmission ou en réflexion.

11. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins un substrat transparent, plan ou bombé, clair ou teinté dans la masse, de forme polygonale ou au moins partiellement courbe.

20 12. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte un substrat opaque ou opacifié.

13. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la conductivité électronique de l'une au moins des couches actives est suffisante pour remplacer les couches conductrices par un
25 réseau de fils.

14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les fils conducteurs viennent renforcer la conductivité des couches actives pour garantir l'homogénéité des colorations.

15. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes,
30 **caractérisé en ce qu'il** incorpore une autre fonctionnalité.

Figure 1

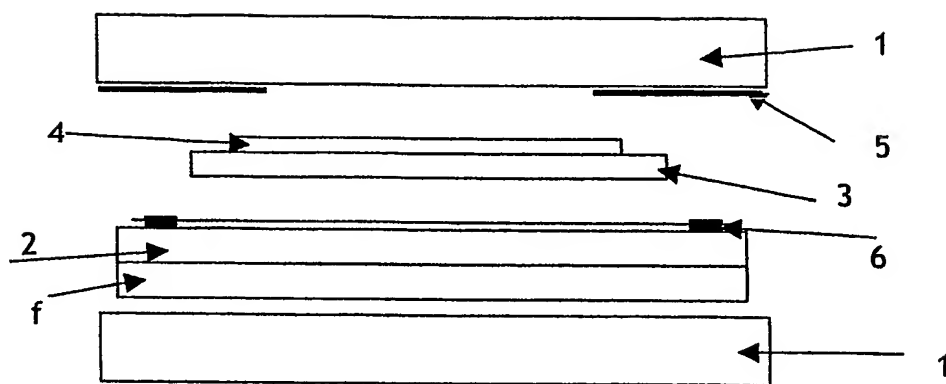


Figure 2

